

METHOD FOR WORKING LIQUID CRYSTAL

Publication number: JP2074924
Publication date: 1990-03-14
Inventor: HOSHINO HIROSHI
Applicant: SANYO CHEMICAL IND LTD
Classification:
- **international:** G02F1/13; G02B5/30; G02F1/1337; G02B5/30;
G02F1/13; (IPC1-7): G02F1/13; G02F1/1337
- **European:** G02F1/1337C
Application number: JP19880228125 19880912
Priority number(s): JP19880228125 19880912

Report a data error

Abstract of JP2074924

PURPOSE: To obtain an oriented film uniform over the entire part by crosslinking the liquid crystal which is formed and oriented by a substrate subjected to a chemical or physical orientation treatment. **CONSTITUTION:** The liquid crystal is supported and oriented by the substrate subjected to the orientation treatment. The chemical orientation treatment refers to an operation to form the oriented layer in the form of a thin film on the substrate surface; physical orientation treatment refers to an operation to deform the fine shape of the substrate surface. The liquid crystal molecules are oriented parallel, perpendicularly or diagonally to the substrate by an orienting material, an orienting method or the nature of the liquid crystal. The liquid crystal is crosslinked after the orientation. UV rays are usually used for the crosslinking and the irradiation of the liquid crystal with electron beams or radiations as alpha rays is equally well. The liquid crystal film of a desired shape is formed to the desired position on the substrate in this way.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-74924

⑬ Int. Cl.⁵G 02 F 1/1337
1/13

識別記号

5 2 0
5 0 0

庁内整理番号

8806-2H
8910-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)3月14日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全6頁)

⑮ 発明の名称 液晶の加工法

⑯ 特 願 昭63-228125

⑰ 出 願 昭63(1988)9月12日

⑱ 発 明 者 星 野 博 史 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑲ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

U月 糸田 登野

1. 発明の名称

液晶の加工法

2. 特許請求の範囲

1. 化学的配向処理または物理的配向処理した基体に保持、配向された液晶を、架橋することを特徴とする液晶の加工法。

2. 磁場配向した液晶を架橋することを特徴とする液晶の加工法。

3. 液晶が強誘電性液晶である請求項1または2に記載の加工法。

4. 液晶が非線形光学応答を示す請求項1から3のいずれかに記載の液晶の加工法。

5. 液晶の重量平均分子量が1,000ないし10,000である請求項1から4のいずれかに記載の加工法。

6. 架橋が光架橋である請求項1から5のいずれかに記載の加工法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、液晶の加工法に関する。

〔従来の技術〕

近年、エレクトロニクス応用分野で幅広く使用されている低分子液晶化合物に対し、高分子液晶化合物の記録表示素子への用途開発が活発になされるようになってきた。高分子液晶を配向する方法としてラビングなど低分子液晶化合物の場合と同様の配向法が試されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、一般に分子量が数万から数十万以上で充分な造膜性のある高分子液晶を使って配向しようとしても、高分子本来の性質である高粘性のため充分均一な配向膜を得ることが困難である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、モノドメインの造膜性液晶配向膜が得られる加工法について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は化学的配向処理または物理的配向処理した基体に保持、配向された液晶を、

架橋することを特徴とする液晶の加工法、および
磁場配向した液晶を架橋することを特徴とする液
晶の加工法である。

本発明において、配向させる液晶としては、(1) 架橋性液晶化合物、(2) 非架橋性液晶化合物および架橋性非液晶化合物の混合物、ならびに(3) 架橋性液晶化合物および架橋性非液晶化合物の混合物が挙げられる。

架橋性液晶化合物としては、従来知られている液晶化合物に架橋性基を化学的に付加、もしくは置換した化合物が挙げられる。

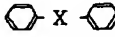



そのような液晶化合物としては、フェニル安息香酸エステル類、ビフェニル系およびそのエステル類、フェニルシクロヘキササン系およびそのエステル類、シクロヘキシルシクロヘキササン系およびそのエステル類、フェニルジオキササン系およびそのエステル類、フェニルピリミジン系およびそのエステル類等を挙げることができる。

また、分子量の大きな高分子液晶化合物を用いることもできる。その場合の分子量は、重量平

均分子量として通常1,000ないし10,000である。

高分子液晶化合物としては、主鎖型高分子液晶化合物、側鎖型高分子液晶化合物が挙げられる。

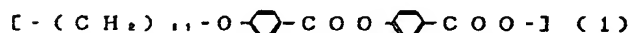
主鎖型高分子液晶化合物はメソゲンが主鎖中に含まれる高分子化合物で、必要に応じて可換性のある基(以下スペーサという)を含んでいてもよい。

メソゲンとしては、として表されるものが挙げられる。ここでXとしては、 $\text{CH}=\text{CH}$ 、 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$ 、 $\text{CO}-\text{O}$ 、 $\text{CO}-\text{NH}$ 、 $\text{CH}=\text{N}$ 、 $\text{N}=\text{N}$ 、 $\text{N}=\text{N}$ 、 $\text{N}=\text{N}$ 、、、等が挙げられる。

等が挙げられる。

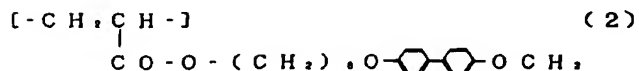
スペーサとしては、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のメチレン鎖、オキシエチレン鎖、オキシプロピレン鎖、ジメチルシロキササン鎖等が挙げられる。

主鎖型高分子液晶化合物の例としては、マクロモレキュラー・ヘミー184巻253頁(1983年)記載の下記構造のものをあげることができる。

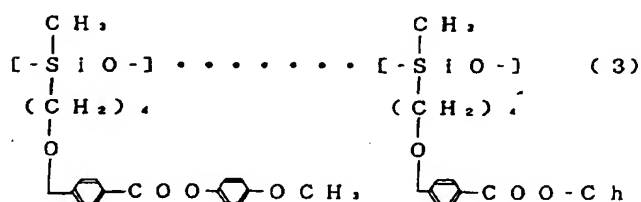


その他の主鎖型高分子液晶化合物としてはポリ(γ-ベンジルグルタマート)などのポリペプチド、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体を使用することもできる。

側鎖型高分子液晶化合物とは、メソゲンが側鎖にふくまれるもので、スペーサが主鎖とメソゲンとの間に介在してもよい。メソゲンとしては上記に述べた以外に、コレステリル基またはカイラルネマチック基を含むものが挙げられる。側鎖型高分子液晶化合物に用いられる主鎖としては、 $\text{C}-\text{C}$ 結合、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合等が挙げられる。前者の例としては、マクロモレキュラー・ヘミー179巻2541頁(1978年)記載の下記化学構造で示される物が挙げられる。

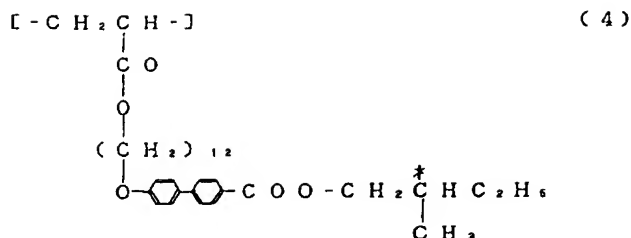


後者の例としては、特開昭56-79173号公報記載の下記化学構造で表されるものが挙げられる。



Ch = コレステリル基

また本発明において液晶として強誘電性液晶であってもよく、そのようなものとしては、カイラルアルキル基を含む低分子化合物、具体的には岡野光治・小林駿介共編「液晶・基礎編」7章(培風館、昭和60年刊行)に記載のものをを用いることができる。またキラルアルキル基を含むトラン類(たとえば特願昭61-43696号発明明細書)も使用可能である。さらには、下式のような強誘電性の高分子液晶化合物を用いることも可能である。



液晶化合物に付加もしくは置換している架橋性基としては、光照射が引金になる反応、即ち光架橋を起こす基とそれ以外の基（光架橋以外の反応により架橋する基）とに大別できる。

光架橋反応を起こす基としては、ラジカル重合基、光二重化する基、アジド基およびカチオン重合基をあげる事ができる。

ラジカル重合基としては、アクリレート基、 α -クロルアクリレート基、メタクリレート基、スチリル基、ビニル基、ビニルエステル基、ビニルケトン基およびアクリルアミド基を挙げることができる。

できる。

架橋性単量体としては（1）2個の重合性二重結合を有する化合物および（2）少なくとも1個の重合性二重結合を有しかつ単量体と反応性の官能基を少なくとも1個有する化合物が挙げられる。

化合物（1）の例としては①ビス（メタ）アクリルアミド②ポリオール類と不飽和モノまたはポリカルボン酸とのジまたはポリエステル③カルバミルエステル④ジまたはポリビニル化合物⑤ポリオール類のジ-またはポリ-（メタ）アリルエーテル⑥ポリカルボン酸のジ-またはポリ-アリルエステル⑦不飽和モノ-またはポリ-カルボン酸とポリオールのモノ（メタ）アリルエーテルとのエステル⑧アリロキシアルカン類が挙げられる。

化合物（2）の例としては（メタ）アクリル酸および／またはその他の共重合性単量体と反応性の基たとえばカルボキシ基、カルボン酸無水物基と反応性の基（ヒドロキシ基、エポキシ基、カチオン性基など）を含むエチレン性不飽和化合物があげられる。

このようなラジカル重合基を含む高分子液晶化合物の例としては、モレキュラー・クリスタルズ & リキッド・クリスタルズ；レタース102巻255頁（1984年）記載のヒドロキシプロピルセルロースのアクリル酸エステルおよび特願昭62-294657号明細書に記載のアクリル基を含むポリシロキサンを挙げることができる。

その他の光架橋反応を起こす基およびそれ以外の反応により架橋を起こす基の例としては、特願昭62-294657号明細書に記載のものを挙げることができる。

架橋可能な基で好ましいものは、光架橋する基であり、特に好ましいものは、アクリレート基およびメタクリレート基である。

非架橋性液晶化合物としては、従来から実用に供されている前述の液晶化合物、および公知の高分子液晶化合物を挙げることができる。

本発明において架橋性非液晶化合物としては、架橋性単量体および光硬化性樹脂として実用に供されている種々の高分子化合物をもちいることが

架橋性単量体のうちで好ましいものは、ビス（メタ）アクリルアミド、ポリオール類と不飽和モノカルボン酸とのジ-またはポリ-エステルおよびアリロキシアルカンであり、とくに好ましいものはN,N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびテトラアリロキシエタンである。
架橋剤の含量は液晶にならねば0.0001〜20重量%である。

本発明において、液晶がとる中間相としては、スメクチック相（スメクチックA相、カイラルスメティックC相など）ネマチック相 コレスティック相などがあげられ、短い応答時間が必要な場合は、カイラルスメクチックC相が好ましい。

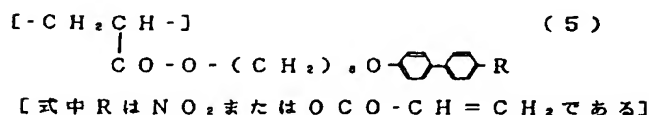
本発明において、液晶が液晶相から等方性液体に移転する温度即ち透明点は、通常0℃以上であるが、好ましくは50℃以上である。

架橋可能な基は、高分子液晶化合物、非液晶性高分子化合物の主鎖、側鎖の何れに含まれていてもよい。

本発明において、液晶は非線形光学応答を示し

てもよい。このような物性を持つ基は、架橋性液晶化合物、非架橋性液晶化合物、あるいは架橋性非液晶化合物のいずれに含まれていてもよい。

非線形光学応答を示す基としては、応用物理57巻174頁(1988年)記載の非線形光学有機物質の残基を挙げることが出来る。このような基を含む光架橋性高分子液晶化合物の例としては、下記一般式で表される構造単位を有する共重合体が挙げられる。



液晶には、液晶性を妨げない限りに於て、必要に応じて、以下に述べるような種々の助剤を予め加えておくことができる。

光架橋を起こすための光開始剤としては、光・放射線硬化技術」(大成社、昭和60年)12頁に記載の化合物、例えばアセトフェノン、ベンゾフェ

ノン、ナフトキノン類などが挙げられる。

また液晶には、応答時間短縮または駆動しきい電圧低下のために非液晶性液体を含有させることができる。このようなものとしては、2-オキサゾリジノン類、プロピレンカーボネート、ジアルキルビスフェノール類、アルキルシクロヘキシルシクロヘキサン類などが挙げられる。

本発明において、液晶の処方例は次の通りである。％は重量％である。

	通常	好ましくは
架橋性液晶化合物(I)	30~100%	50~99%
非架橋性液晶化合物(II)	0~70	0~70
架橋性非液晶化合物	0~50	0~30
光開始剤	0~10	0~2
二色性色素	0~10	0~5
記録光吸収色素	0~20	1~10
非液晶性液体	0~20	0~10

但し(I)と(II)の合計は通常30~100%、好ましくは50~99%である。

本発明において、液晶は基体上に保持される。

ノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインエーテル、ベンジルエーテル、ベンジルジメチルケタール、チオキサントン及びそれらの誘導体を挙げることができる。

液晶には液晶の記録を表示或は読み出すうえで必要上、二色性色素を含有させることも可能である。二色性色素としては、メロシアンイン色素、アントラキノン色素、アゾ色素、スチリル色素、アゾメチン色素およびスクワリリウム色素を挙げることができる。

液晶には光吸収色素を含有させることができ、記録光の波長に合わせて選ぶことができる。半導体レーザを用いる場合は、近赤外線吸収色素をもちいるのが好ましく、He-Neレーザ、Arレーザ、タングステンランプ、ハロゲンランプ等を用いる場合は可視光吸収色素を用いるのが好ましい。

近赤外線吸収色素は近年種々のものが開発されており、有機合成化学43巻4号36~45頁(1985年)に記載のもの、たとえばフタロシアンイン類、テトラヒドロコリン、ベンゼンジチオールニッケル

基体としては、使用目的に応じて、熱伝導性、機械的強度、光学的性質、平面精度、などを考慮して選択する。具体的には、ガラス、セラミックス、プラスチック、(アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂)、金属(アルミニウムなど)の一般に使用されている基体があげられる。

基体の形状は、用途に応じ種々変えることができ例えば、板状、ディスク(円盤)状、ドラム状等が挙げられる。

基体に保持する場合に、造膜性液晶と基体との密着性をよくするために、粘着剤、接着剤等を用いてもよい。このようなものとしては、ラミネートフィルム用に通常用いられているような粘着剤、及び接着剤を用いることが可能である。

本発明において、液晶は配向処理を施した基体に保持して配向する。

本発明に於て、化学的配向処理とは基体表面に薄膜状に配向層を形成する操作であり、液晶を主としてファン・デア・ワールス力、双極子間相互

作用、水素結合力で配向制御するものである。

化学的配向処理法として、(1)配向剤溶液の塗布(化学結合あるいは吸着による配向層の形成)、(2)配向剤の水面展開(ラングミュア・プロジェクト法)(3)プラズマ重合に大別できる。

本発明において物理的配向処理とは、基体表面の微細な形状を変形する操作である。

物理的配向処理法として、(1)ラビング法(2)蒸着法に大別できる。

配向剤、配向法によって、或は液晶の性質によって、液晶分子は基体に対し並行、垂直或は斜めに配向する。

具体的な配向剤、配向処理法については、「液晶の最新技術」J53頁(工業調査会、1983年刊)に記載のものを挙げることができる。

本発明において、配向は磁場を用いて行ってもよい。

この場合の磁場の強さは、通常、5~20kGで、一定方向の磁場でも交番する磁場でもいずれでもよい。

を真空蒸着して設ける。

反射防止層は、薄膜ハンドブック 820頁(昭和58年、オーム社)に記載の透明無機化合物、例えば、フッ化マグネシウムを蒸着などの手段を行い設置することができる。

本発明の加工法にしたがって得られる液晶は、記録表示素子として用いることができる。

素子は、光を用いて記録することができる。記録光としては、半導体レーザ、Arレーザ、He-Neレーザなどの記録光が用いられる。

レーザ光の照射法としては、一般に1~10 μ m ϕ に絞ったビームをパルス幅0.1~10 μ sで、エネルギー5~20mJで照射する方法が挙げられる。

この素子の記録光としては、また、通常の光源、例えばタングステンランプ、キセノンランプ、高圧水銀灯、および発光ダイオードからの光源を用いることもできる。このような光源を用いる場合、光源と素子とのあいだにパターンを配置して書き込むことができる。また、液晶プリンタ、発光ダイオードプリンタなどのアレイ化された装置を用

本発明において、配向後、液晶は架橋する。架橋は光を用いて行うのが好ましい。この光としては、通常、紫外線が用いられるが、電子線や、 α 線などの放射線を照射させてもよい。

本発明において、光照射の際、光源とのあいだにフォトマスクを介在させ、目的のパターンを形成しても良い。このような場合には、適当な現像液、例えば、メチルエチルケトン、キシレンなどの有機溶媒で、現像、洗浄、乾燥する。こうして、基体上の所望の位置に所望の形状の液晶膜を形成することが出来る。

このように基体上に形成された液晶膜からなる記録表示層に加えて、記録表示の目的で種々の機能をもつ層を設けることができる。このようなものとしては、光吸収層、反射層、反射防止層、保護層などを挙げることができる。

光吸収層は、前述の光吸収色素を塗布などによって使用することもできるが、カーボン、金属(ビスマス、テルルなど)を真空蒸着によって成膜してもよい。反射層は通常、アルミニウム、銀等

いることもできる。

また記録に光でなく、熱源、たとえばサーマルプリンタヘッドなどをもちいることもできる。

読み出しは、一般に光学ヘッドを用いて行われる。

また、本発明の加工法にしたがってえられる液晶は、大面積の表示装置として用いることが出来、この場合、必要により背面から、バックライトによる照明を行うこともできる。

消去は、熱または光によっておこなうことができる。熱による場合は、赤外線ランプ、ニクロム線ヒータ等で、通常100~150℃に記録層を加熱する。光によって消去するばあいにおいては、記録に用いたのと同じレーザ光を使用することができる。

記録・消去は、繰り返し、例えば、10~100回以上行うことができる。

[実施例]

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

光架橋性の液晶化合物を合成するため、まず4-アリロキシ安息香酸トリチルエステルを、塩化トリチルおよび4-アリロキシ安息香酸をTBF（テトラヒドロフラン）-トリエチルアミン中で反応させて得た。このトリチルエステル0.84g、4-アリロキシ安息香酸-4'-シアノフェニルトリエステル(CNS 0-3)2.23gおよび1,3,5,7-テトラメチルテトラシロキサン0.6gから得られる中間体に水/酢酸を作用させて、トリチル基を除去した。次に、無水トリフルオロ酢酸、アクリル酸ヒドロキシエチルを順次反応させることによりアクリレート基をメソゲン基に対して約20モル%含有する光架橋性高分子液晶化合物を得た。

光開始剤イルガキュア184（チバガイギー社製）を0.5%加えた混合物を、予めポリイミド塗布、ラビング処理した2枚のガラス板に、液晶の膜厚が10μmになるようはさみ、80℃に加熱した後徐冷すると均一に配向した。次にこの膜に、紫外線照射装置（ウシオユテック（株）製）を用いて紫外線

錫ジラウレート50mgをコルベンに投入し、75～85℃で4時間反応させたのち、2-ヒドロキシエチルアクリレート348gおよびハイドロキノンモノメチルエーテル0.1gを仕込んで、さらに20時間反応させてアクリロイル基を1分子中3個有するオリゴマーをえた。

前記の強誘電性液晶化合物7.0g、オリゴマー0.7gおよびベンゾインメチルエーテル0.1gを均一混合したのち、実施例1と同様にガラス基板に挟み50度に加熱したのち徐冷した。次に紫外線を照射し架橋して、全体に均一な配向膜を得た。

〔発明の効果〕

本発明の液晶の加工法は次のような効果を奏する。

(1) 本発明の方法では、分子量が1,000から10,000程度の液晶を配向しておき高分子量化するため、均一配向を妨げていた高分子本来の性質である高粘性の問題点を回避出来る。

従来のような分子量が数万から数十万以上で充分な力学的強度のある高分子液晶は配向が困難であ

(1.0J/cm²)を照射した。こうしてえられた架橋高分子液晶化合物の膜は、全体が均一な配向度の高い膜であった。

実施例 2

N,N-ジメチル-N-オクタデシル-3-アミノプロピルトリメトキシシリクロライド(DMOAP、ダウコーニング「XZ-2-2300」)を塗布した2枚のガラス基板に、実施例1と同一の液晶を挟み、垂直配向させた。これに紫外線を照射し、全体が均一な配向した高分子液晶化合物の架橋膜をえた。

実施例 3

液晶討論会予稿集150頁(1987年)記載の方法に従い、光学活性2-メチルブタノール、4'-オキシフェニル-4-安息香酸、1,12-ジブロムドデカンおよびアクリル酸を出発原料として光学活性な強誘電性液晶化合物を合成した。一方、サンニックスポリオールGP-300(グリセリンにプロピレンオキシドを平均3.6モル付加させたもの、三洋化成工業(株)製)300g、イソホロンジイソシアネート825g、シクロヘキサノン300gおよびジブチル

った。

(2) 比較的低濃度の架橋性基で高分子量化が起こるため、膜に亀裂が発生しにくい。

従来から知られているようなモノアクリレート系液晶化合物のような重合性基をもつ低分子液晶化合物を配向後重合すると著しく収縮し亀裂が生じる。

(3) 架橋することによりメソゲンが配向した状態で主鎖を固定でき、力学的強度の優れた配向膜が得られる。

上記効果を有することから、本発明の加工法を用いると、記録表示素子に応用することが可能になる。

特許出願人

三洋化成工業株式会社

